

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-200026

(43)Date of publication of application : 24.07.2001

(51)Int.Cl.

C08F293/00

(21)Application number : 2000-343687

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 10.11.2000

(72)Inventor : KANEDA YUTAKA
KIMURA KATSUHIKO
AOYAMA TAIZO

(30)Priority

Priority number : 11323151 Priority date : 12.11.1999 Priority country : JP

**(54) METHOD FOR MANUFACTURING BLOCK COPOLYMER AND BLOCK COPOLYMER
OBTAINED BY THE SAME****(57)Abstract:****PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for productively manufacturing a block copolymer excellent in quality.**SOLUTION:** In manufacturing a block copolymer comprising a methacrylic polymer block and an acrylic polymer block by a controlled radical polymerization, an acrylic polymer block is obtained by polymerization using as an initiator an organic bromide or a sulfonyl bromide compound and as a catalyst a metal complex bearing, as a central metal, copper contained in copper bromide, and, at a conversion of 80-95%, a methacrylic monomer and a metal complex bearing, as a central metal, copper contained in copper chloride are added to continue the polymerization.**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-200026
(P2001-200026A)

(43) 公開日 平成13年7月24日 (2001.7.24)

(51) Int.Cl.
C 0 8 F 293/00

識別記号

F I
C 0 8 F 293/00

ページ数 (参考)
4 J 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2000-343687 (P2000-343687)
(22) 出願日 平成12年11月10日 (2000. 11. 10)
(31) 優先権主張番号 特願平11-323151
(32) 優先日 平成11年11月12日 (1999. 11. 12)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000941
鐘淵化学工業株式会社
大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(72) 発明者 金田 豊
兵庫県神戸市垂水区塩屋町六丁目31-17
(72) 発明者 木村 勝彦
兵庫県明石市東藤江二丁目1-61
(72) 発明者 青山 泰三
兵庫県高砂市西畑四丁目13-10
(74) 代理人 100065226
弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ブロック共重合体の製法およびその製法で得られたブロック共重合体

(57) 【要約】

【課題】 生産性と品質に優れたブロック共重合体の製法を提供する。

【解決手段】 制御ラジカル重合によってメタアクリル系重合体ブロック-アクリル系重合体ブロックのブロック共重合体を製造する際に、有機臭化物または臭化スルホニル化合物を開始剤とし、臭化銅に含まれる銅を中心金属とする金属錯体を触媒としてアクリル系重合体ブロックの重合を行い、転化率が80~95%の時点でメタアクリル系重合体と塩化銅に含まれる銅を中心金属とする金属錯体とを追加し、重合させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メタアクリル系重合体ブロックおよびアクリル系重合体ブロックを含有するブロック共重合体の、銅を中心金属とする金属錯体を触媒として使用する制御ラジカル重合による製法であって、有機臭化物または臭化スルホニル化合物を開始剤として使用し、アクリル系重合体ブロックの重合を、臭化銅に含まれる銅を中心金属とする金属錯体触媒の存在下で行わせるときのアクリル系単量体の転化率が80～95%の時点で、塩化銅に含まれる銅を中心金属とする金属錯体触媒とメタアクリル系単量体とを追加し、重合させることを特徴とするブロック共重合体の製法。

【請求項2】 メタアクリル系重合体ブロックを形成する単量体の転化率が25～90%の時点で重合を停止させることを特徴とする請求項1記載のブロック共重合体の製法。

【請求項3】 ブロック共重合体がトリブロック共重合体またはジブロック共重合体である請求項1記載のブロック共重合体の製法。

【請求項4】 ブロック共重合体の数平均分子量が30000～500000である請求項1記載のブロック共重合体の製法。

【請求項5】 ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したブロック共重合体の重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)が1.8以下である請求項1記載のブロック共重合体の製法。

【請求項6】 メタアクリル系重合体ブロック5～90重量%およびアクリル系重合体ブロック95～10重量%からなる請求項1記載のブロック共重合体の製法。

【請求項7】 メタアクリル系重合体ブロックが、メタアクリル酸エステル50～100重量%およびこれと共重合可能な他のビニル系単量体0～50重量%とからなる重合体ブロックである請求項1記載のブロック共重合体の製法。

【請求項8】 メタアクリル酸エステルが、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸イソボルニルおよびメタアクリル酸シクロヘキシルよりなる群から選ばれた少なくとも1種50～100重量%ならびに他のメタアクリル酸エステル0～50重量%からなる請求項7記載のブロック共重合体の製法。

【請求項9】 他のメタアクリル酸エステルが、加水分解性シリル基含有基、エポキシ基含有基または炭素数10～30のアルキル基を有するメタアクリル酸エステルである請求項8記載のブロック共重合体の製法。

【請求項10】 共重合可能な他のビニル系単量体が、アクリル酸エステル、芳香族アルケニル化合物、シアン化ビニル化合物、共役ジエン系化合物またはハロゲン含有不飽和化合物である請求項7記載のブロック共重合体の製法。

【請求項11】 メタアクリル系重合体ブロックのガラス転移温度が25℃以上である請求項1記載のブロック共重合体の製法。

【請求項12】 アクリル系重合体ブロックが、アクリル酸エステル50～100重量%およびこれと共重合可能な他のビニル系単量体0～50重量%からなる重合体ブロックである請求項1記載のブロック共重合体の製法。

【請求項13】 アクリル酸エステルが、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-メトキシエチルおよびアクリル酸2-エチルヘキシルよりなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項12記載のブロック共重合体の製法。

【請求項14】 共重合可能な他のビニル系単量体が、メタアクリル酸エステル、芳香族アルケニル化合物、シアン化ビニル化合物、共役ジエン系化合物またはハロゲン含有不飽和化合物である請求項12記載のブロック共重合体の製法。

【請求項15】 アクリル系重合体ブロックのガラス転移温度が25℃以下である請求項1記載のブロック共重合体の製法。

【請求項16】 請求項1～15のいずれかに記載された製法で製造されたことを特徴とするブロック共重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ゴム、熱可塑性樹脂または熱可塑性樹脂用耐衝撃性改良剤として利用することができるブロック共重合体の製法およびその製法によって得られたブロック共重合体に関する。さらに詳しくは、銅を中心金属とする金属錯体を触媒として使用する制御ラジカル重合による、メタアクリル系重合体およびアクリル系重合体を含有するブロック共重合体の製法およびその製法によって得られたブロック共重合体に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】メタアクリル系重合体ブロックおよびアクリル系重合体ブロックを含有するブロック共重合体を製造する方法としては、一般的に制御重合を用いる方法が知られている。

【0003】制御重合としては、リビングアニオン重合や連鎖移動剤を用いるラジカル重合、近年開発されたリビングラジカル重合があげられる。

【0004】リビング重合とは、狭義には、末端が常に活性を持ち続ける重合のことであるが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものとが平衡状態にある擬リビング重合も含まれる。本発明におけるリビング重合は、後者のことである。

【0005】リビングラジカル重合は、重合末端の活性が失われることなく維持されるラジカル重合であり、近

年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、ポリスルフィドなどの連鎖移動剤を用いるもの、コバルトポルフィリン錯体 (J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 7943) やニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの (Macromolecules, 1994, 27, 7228)、有機ハロゲン化合物などを開始剤とし、遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合などがあげられる。これらの中でも、原子移動ラジカル重合は制御の容易さなどから工業化に適した重合法として注目されている。

【0006】原子移動ラジカル重合は、有機ハロゲン化合物またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤とし、周期律表第8族、9族、10族または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として重合される (たとえば、マチャシェフスキー (Matyjaszewski) ら、ジャーナル オブ ジ アメリカン ケミカル ソサイエティ (J. Am. Chem. Soc.), 1995, 117, 5614、マクロモレキュルス (Macromolecules), 1995, 28, 7901、サイエンス (Science), 1996, 272, 866 または Sawamoto ら、マクロモレキュルス (Macromolecules), 1995, 28, 1721)。これらの方法によると、一般的に非常に重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどの停止反応が起こりやすいラジカル重合でありながら、重合がリビング的に進行し、分子量分布の狭い $M_w/M_n = 1.1 \sim 1.5$ 程度の重合体を得られる。分子量はモノマーと開始剤の仕込み比によって自由にコントロールすることができる。

【0007】前記重合によりブロック共重合体を製造する方法としては、単量体を逐次添加する方法、あらかじめ合成した重合体を高分子開始剤としてつぎのブロックを重合する方法、別々に重合した重合体を反応により結合する方法などがあげられる。これらの方法は目的に応じて使い分ければよいが、製造工程の簡便性の点から、単量体の逐次添加による方法が好ましい。

【0008】しかしながら、単量体を逐次添加する方法の場合、種々の問題が生じる。たとえば、最初に仕込んだ単量体の転化率が100%に近づくほど、ラジカル同士のカップリング、不均化などの副反応により反応のリビング性が損なわれ、設計通りの重合体を得られない場合がある。また、リビングラジカル重合の場合、単量体の種類によって反応性が異なるため、逐次添加時に単量体と触媒種の組み合わせが変化することにより、活性の制御が困難となる場合がある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、メタアクリル系重合体ブロックおよびアクリル系重合体ブロックを含有するブロック共重合体の製造において、使用する開始剤の種類、単量体の種類とその添加の順序、使用する触媒種とその添加の順序、およびそれぞれの単量体の

転化率の制御により、所望の一次構造を有するブロック共重合体を得られることを見出し、発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明は、メタアクリル系重合体ブロックおよびアクリル系重合体ブロックを含有するブロック共重合体の、銅を中心金属とする金属錯体を触媒として使用する制御ラジカル重合による製法であって、有機臭化物または臭化スルホニル化合物を開始剤として使用し、アクリル系重合体ブロックの重合を、臭化銅に含まれる銅を中心金属とする金属錯体触媒の存在下で行わせるときのアクリル系単量体の転化率が80~95%の時点で、塩化銅に含まれる銅を中心金属とする金属錯体触媒とメタアクリル系単量体とを追加し、重合させることを特徴とするブロック共重合体の製法 (請求項1)、メタアクリル系重合体ブロックを形成する単量体の転化率が25~90%の時点で重合を停止させることを特徴とする請求項1記載のブロック共重合体の製法

(請求項2)、ブロック共重合体がトリブロック共重合体またはジブロック共重合体である請求項1記載のブロック共重合体の製法 (請求項3)、ブロック共重合体の数平均分子量が30000~50000である請求項1記載のブロック共重合体の製法 (請求項4)、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したブロック共重合体の重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) が1.8以下である請求項1記載のブロック共重合体の製法 (請求項5)、メタアクリル系重合体ブロック5~90重量%およびアクリル系重合体ブロック95~10重量%からなる請求項1記載のブロック共重合体の製法 (請求項6)、メタアクリル系重合体ブロックが、メタアクリル酸エステル50~100重量%およびこれと共重合可能な他のビニル系単量体0~50重量%とからなる重合体ブロックである請求項1記載のブロック共重合体の製法 (請求項7)、メタアクリル酸エステルが、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸イソボルニルおよびメタアクリル酸シクロヘキシルよりなる群から選ばれた少なくとも1種50~100重量%ならびに他のメタアクリル酸エステル0~50重量%からなる請求項7記載のブロック共重合体の製法 (請求項8)、他のメタアクリル酸エステルが、加水分解性シリル基含有基、エポキシ基含有基または炭素数10~30のアルキル基を有するメタアクリル酸エステルである請求項8記載のブロック共重合体の製法 (請求項9)、共重合可能な他のビニル系単量体が、アクリル酸エステル、芳香族アルケニル化合物、シアン化ビニル化合物、共役ジエン系化合物またはハロゲン含有不飽和化合物 (たとえばハロゲン化ビニル化合物) である請求項7記載のブロック共重合体の製法 (請求項10)、メタアクリル系重合体ブロックのガラス転移温度が25℃以上である請求項1記載のブロック共重合体の製法 (請求項11)、アクリル系重合体ブロックが、アクリル酸エ

ステル50～100重量%およびこれと共重合可能な他のビニル系単量体0～50重量%からなる重合体ブロックである請求項1記載のブロック共重合体の製法（請求項12）、アクリル酸エステルが、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-メトキシエチルおよびアクリル酸2-エチルヘキシルよりなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項12記載のブロック共重合体の製法（請求項13）、共重合可能な他のビニル系単量体が、メタアクリル酸エステル、芳香族アルケニル化合物、シアン化ビニル化合物、共役ジエン系化合物またはハロゲン含有不飽和化合物（たとえばハロゲン化ビニル化合物）である請求項12記載のブロック共重合体の製法（請求項14）、アクリル系重合体ブロックのガラス転移温度が25℃以下である請求項1記載のブロック共重合体の製法（請求項15）、および請求項1～15のいずれかに記載された製法で製造されたことを特徴とするブロック共重合体（請求項16）に関する。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明は、メタアクリル系重合体ブロックおよびアクリル系重合体ブロックを含有するブロック共重合体の、銅を中心金属とする金属錯体を触媒として使用する制御ラジカル重合による製法であって、有機臭化物または臭化スルホニル化合物を開始剤として使用し、アクリル系重合体ブロックの重合を臭化銅に含まれる銅を中心金属とする金属錯体触媒の存在下で行わせるときのアクリル系単量体の転化率が80～95%の時点で、塩化銅に含まれる銅を中心金属とする金属錯体触媒とメタアクリル系単量体とを追加し、重合させる方法、好ましくはメタアクリル系単量体の転化率が10～95%の時点で重合を停止させるブロック共重合体の製法である。

【0012】本発明では、製造工程の簡便性の点から、単量体の逐次添加法を用いる。その場合、先に重合させるべく仕込んだ単量体の転化率が80～95%の時点で、つぎに重合させたい単量体を仕込むことが望ましい。転化率が95%をこえるまで（たとえば96～100%まで）重合を進行させた場合には、高分子鎖の成長反応が確率的におさえられる。また、高分子ラジカル同士が反応しやすくなるために、不均化、カップリング、連鎖移動などの副反応が起こりやすくなる傾向がある。転化率が80%未満の時点（たとえば79%以下の時点）でつぎに重合させたい単量体を仕込んだ場合には、先に重合させるために仕込んだ単量体がつぎに重合させたい単量体と混合して共重合してしまうことが問題となる場合がある。単量体の逐次添加によらない方法として、たとえばリビング状態で一旦温度を下げ、重合を止めて、アクリル系単量体を減圧留去などしたのち、メタアクリル系単量体を添加する方法が考えられる。その方法では、メタアクリル系ブロックの重合時に、残存したアクリル系単量体が共重合してしまうことを避けること

ができるが、製造工程が複雑になる。

【0013】また、ブロック共重合体の製造において、単量体の逐次添加法を用いる場合、単量体の添加の順序として、まずアクリル系単量体を仕込んで重合させたのちにメタアクリル系単量体を仕込んで重合させる方法（x）と、まずメタアクリル系単量体を仕込んで重合させたのちにアクリル系単量体を仕込んで重合させる方法（y）とが考えられるが、本発明では、まずアクリル系単量体を仕込んで重合させたのちにメタアクリル系単量体を仕込んで重合させる方法（x）を用いる。この理由はのちに述べるように、アクリル系重合体ブロックの末端からメタアクリル系重合体ブロックを成長させることが好ましいからである。

【0014】ここで、アクリル系単量体、メタアクリル系単量体などの転化率の求め方について説明する。

【0015】転化率を求めるのには、ガスクロマトグラフ（GC）法、重量法などが適用可能である。

【0016】GC法は、重合系の反応液を反応開始前および反応途中で随時サンプリングしてGC測定し、単量体と重合系内にあらかじめ添加された内部標準物質との存在比から、単量体の消費率を求める方法である。この方法の利点は、複数の単量体が系内に存在している場合でも、それぞれの転化率を独立して求めることができることである。

【0017】重量法は、重合系の反応液をサンプリングして、その乾燥前の重量と乾燥後の重量から固形分濃度を求め、単量体の全体としての転化率を求める方法である。この方法の利点は、簡単に転化率を求めることができることである。

【0018】これらの方法のうち、複数の単量体が系内に存在する場合、たとえばメタアクリル系単量体の共重合成分としてアクリル系単量体が含まれている場合などには、GC法が好ましい。

【0019】ブロック共重合体の製造において、まずアクリル系単量体を仕込んで重合させたのちにメタアクリル系単量体を仕込んで重合させる方法（x）を用いる場合、メタアクリル系単量体の転化率が10～95%、好ましくは25～90%の時点でメタアクリル系重合体ブロックの重合（w）を停止させることが望ましい。

【0020】のちに述べるが、重合を停止させる点での単量体の転化率は、系全体の粘度と必要とする攪拌効率（すなわち、反応速度）の関係から適宜決定すればよい。さらに、メタアクリル系単量体を過剰に仕込んで重合を途中で停止させる場合には、残存するアクリル系単量体がメタアクリル系単量体と共重合してしまう程度を低減させることができる点から好ましい。転化率が95%をこえ100%まで重合を進行させる場合には、確率的に高分子鎖の成長反応がおさえられ、また、高分子ラジカル同士が反応しやすくなるために、不均化、カップリング、連鎖移動などの副反応が起こりやすくなる傾向

がある。転化率が10%未満で重合を停止させる場合には、相対的に単量体の仕込量が増大することになるので反応速度が速すぎるのが問題となる場合がある。

【0021】重合を途中で停止させる方法にはとくに限定はないが、たとえば重合系の温度を下げる方法、重合系に適当な溶媒を投入して反応速度を下げる方法、重合系に貧溶媒を投入してブロック共重合体を沈殿させる、あるいは触媒を沈殿させる方法、高分子成長末端の炭素-ハロゲン結合と反応する塩基、求核置換反応剤などを投入して高分子成長末端を不活性化させる方法、重合系にヒドロキノンに代表されるラジカル重合禁止剤、または塩化第二銅、臭化第二銅、ヨウ化第二銅、シアン化第二銅、酸化第二銅、あるいは過塩素酸第二銅に含まれる銅を中心金属とする金属錯体を投入する方法などがあげられる。もちろん、これらを組み合わせて使用してもよい。

【0022】ブロック共重合体(a)の製造において、まずアクリル系単量体を仕込んで重合させたのちにメタアクリル系単量体を仕込んで重合させる方法(x)を用いる場合、開始剤、アクリル系単量体の重合触媒およびメタアクリル系単量体の重合触媒のそれぞれのハロゲン基の種類の組み合わせは、ハロゲン基を塩素基と臭素基に限ると、 $2 \times 2 \times 2 = 8$ 通りになる。

【0023】ここで、アクリル酸エステルの単量体の重合には、重合制御の観点から高分子鎖の成長末端が炭素-臭素結合を持つことが好ましいことから、開始剤として有機臭化物または臭化スルホニル化合物を、かつ、触媒として臭化第一銅に含まれる銅を中心金属とする金属錯体触媒を用いることが好ましい。

【0024】また、メタアクリル酸エステルの単量体の重合には、重合制御の観点から高分子鎖の成長末端が炭素-塩素結合を持つことが好ましいことから、開始剤として有機塩化物または塩化スルホニル化合物を、また、触媒として塩化第一銅に含まれる銅を中心金属とする金属錯体触媒を用いることが好ましい。

【0025】ここで、炭素-塩素結合は、同様の構造の炭素-臭素結合より活性化エネルギー値が大きいので、原子移動ラジカル重合の反応系中では、高分子鎖の成長末端の炭素-臭素結合を炭素-塩素結合に変換するのは容易であるが、それに比べて高分子鎖の成長末端の炭素-塩素結合を炭素-臭素結合に変換するのは容易ではない。したがって、アクリル系重合体ブロックの重合

(z)には、有機臭化物あるいは臭化スルホニル化合物を開始剤として使用し、かつ臭化第一銅に含まれる銅を中心金属とする金属錯体触媒を用いることが好ましい。

【0026】また、メタアクリル系重合体ブロックの重合(w)には、塩化第一銅に含まれる銅を中心金属とする金属錯体触媒を用いることが好ましい。メタアクリル系重合体ブロックの重合(w)における開始剤は、アクリル系重合体ブロックの重合(z)によって生成した高

分子鎖の成長末端が炭素-臭素結合を持つアクリル系重合体であり、重合系中において成長末端はすみやかに炭素-塩素結合に変換される。すなわち、アクリル系重合体ブロックの重合(z)を、有機臭化物または臭化スルホニル化合物を開始剤として使用し、臭化銅に含まれる銅を中心金属とする金属錯体触媒の存在下で行なわせて、そののち、メタアクリル系重合体ブロックの重合(w)を塩化銅に含まれる銅を中心金属とする金属錯体触媒の存在下で行なわせることにより、アクリル系重合体ブロックの重合(z)とメタアクリル系重合体ブロックの重合(w)の反応性、すなわち、各ブロックの分子量、分子量分散、およびアクリル系重合体ブロックからメタアクリル系重合体ブロックへのマクロ開始剤効率を好ましく制御することが可能になる。

【0027】メタアクリル系重合体ブロックの重合を行わせるにあたり、メタアクリル系単量体と塩化銅含有錯体の添加の仕方は、あらかじめ塩化銅含有錯体を調製しておいて、その錯体と単量体とを同時に添加する方法(p1)、その錯体を添加してから単量体を添加する方法(p2)と、系内で塩化銅含有錯体を形成させるために、塩化銅含有錯体の前駆体、錯体の一部を形成する配位子、および単量体を同時に添加する方法(q1)、前駆体、配位子を添加してから単量体を添加する方法(q2)、前駆体を添加してから配位子と単量体とを同時に添加する方法(q3)、前駆体、配位子、単量体を順次添加する方法(q4)が好ましく例示される。(q1)から(q4)の方法において、塩化銅含有錯体の前駆体は、結果として系内に塩化銅含有錯体が生成されればとくに制限はないが、たとえば塩化第一銅が例示される。

【0028】また、塩化銅含有錯体の添加量については、メタアクリル系単量体の添加時の重合活性末端のモル数以上であることが好ましい。これは高分子鎖の成長末端の炭素-臭素結合を、炭素-塩素結合に変換するためである。たとえば、2官能性の開始剤を使用した場合には、その開始剤の2倍以上のモル数の塩化銅含有錯体を系内に添加することが好ましい。

【0029】アクリル系重合体ブロック(z)の重合を、有機塩化物または塩化スルホニル化合物を開始剤として使用し、塩化銅に含まれる銅を中心金属とする金属錯体触媒の存在下で行わせた場合には、アクリル系重合体ブロックの重合(z)の重合制御の観点から問題が生じる場合がある。アクリル系重合体ブロック(z)の重合を、有機臭化物または臭化スルホニル化合物を開始剤として使用し、臭化銅に含まれる銅を中心金属とする金属錯体触媒の存在下で行わせて、かつ、メタアクリル系重合体ブロックの重合(w)を臭化銅に含まれる銅を中心金属とする金属錯体触媒の存在下で行わせた場合には、メタアクリル系重合体ブロックの重合(w)の重合制御の観点から問題が生じる場合がある。

【0030】一般的に原子移動ラジカル重合の触媒とし

て用いられる遷移金属錯体として好ましいものとしては、1価および0価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄または2価のニッケルの錯体があげられる。本発明では、コストや反応制御性の点から、1価の銅を中心金属とする金属錯体が好ましく用いられる。

【0031】1価の銅化合物としては、たとえば塩化第一銅、臭化第一銅などがあげられる。

【0032】1価の銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために、2, 2'-ビピリジル、その誘導体（たとえばたとえば4, 4'-ジノリル-2, 2'-ビピリジル、4, 4'-ジ(5-ノリル)-2, 2'-ビピリジルなど）などの2, 2'-ビピリジル系化合物、1, 10-フェナントロリン、その誘導体（たとえば4, 7-ジノリル-1, 10-フェナントロリン、5, 6-ジノリル-1, 10-フェナントロリンなど）などの1, 10-フェナントロリン系化合物、テトラメチルジエチレントリアミン(TMEDA)、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチル(2-アミノエチル)アミンなどのポリアミンなどを配位子として添加してもよい。

【0033】使用する触媒、配位子の種類は、使用する開始剤、単量体および溶媒の種類にあわせて決定すればよい。たとえば、アクリル酸エステルなどのアクリル系単量体の重合には、高分子鎖の成長末端が炭素-臭素結合を持つことが重合の制御の点から好ましいことから、使用する開始剤が有機臭化物または臭化スルホニル化合物であり、溶媒がアセトニトリルであるのが好ましく、臭化銅、好ましくは臭化第一銅に含まれる銅を中心金属とする金属錯体触媒を用い、ペンタメチルジエチレントリアミンなどの配位子を用いるのが好ましい。また、メタアクリル酸エステルなどのメタアクリル系単量体の重合には、高分子鎖の成長末端が炭素-塩素結合を持つことが重合の制御の点から好ましいことから、使用する開始剤が有機塩化物または塩化スルホニル化合物であり、溶媒がアセトニトリル、必要に応じてトルエンなどとの混合溶媒であるのが好ましく、塩化銅、好ましくは塩化第一銅に含まれる銅を中心金属とする金属錯体触媒を用い、ペンタメチルジエチレントリアミンなどの配位子を用いるのが好ましい。

【0034】使用する触媒、配位子の量は、使用する開始剤、単量体および溶媒の量と必要とする反応速度の関係から決定すればよい。たとえば、分子量の高い重合体を得ようとする場合には、分子量の低い重合体を得ようとする場合よりも、開始剤/単量体の比を小さくしなければならぬが、そのような場合に、触媒、配位子を多くして、反応速度を増大させることができる。また、ガラス転移点が室温より高い重合体が生成する場合、系の粘度を下げて攪拌効率を上げるために適当な有機溶媒を添加した場合には、反応速度が低下する傾向があるが、そのような場合には、触媒、配位子を多くして、反応速

度を増大させることができる。

【0035】臭化銅錯体および塩化銅錯体は、たとえば臭化第一銅または塩化第一銅と、等モル量のペンタメチルジエチレントリアミンなどの配位子とを、錯体が溶解する溶媒、たとえばアセトニトリル中で攪拌し、反応させることにより、製造することができる。製造された錯体は、臭化第一銅と配位子または塩化第一銅と配位子とが結合した構造であるが、まだ詳細は明らかになっていない。

【0036】原子移動ラジカル重合法において、開始剤として用いられる有機ハロゲン化合物またはハロゲン化スルホニル化合物としては、一官能性、二官能性または多官能性の化合物を使用することができる。これらは目的に応じて使い分ければよいが、ジブロック共重合体を製造する場合には、開始剤の入手のしやすさの点から一官能性化合物を使用するのが好ましく、A-B-A型のトリブロック共重合体を製造する場合には、反応工程数、時間の短縮の点から二官能性化合物を使用するのが好ましく、分岐状ブロック共重合体を製造する場合には、反応工程数、時間の短縮の点から多官能性化合物を使用するのが好ましい。

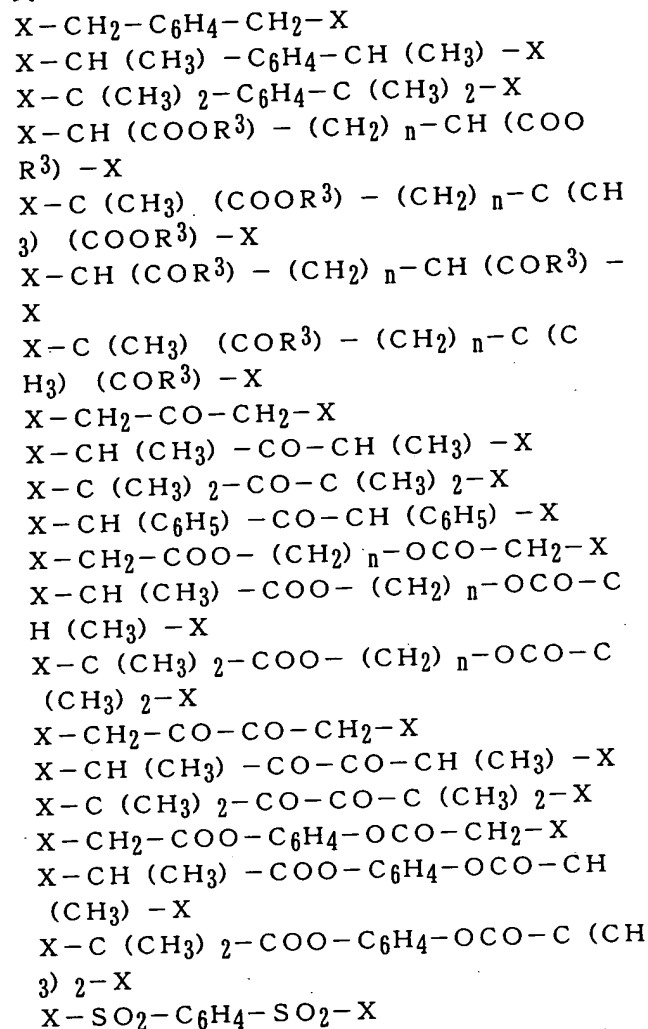
【0037】一官能性化合物としては、たとえば一般式： $C_6H_5-CH_2-X$ 、 $C_6H_5-CH(CH_3)-X$ 、 $C_6H_5-C(CH_3)_2-X$ 、 $R^1-CH(COOR^2)-X$ 、 $R^1-C(CH_3)(COOR^2)-X$ 、 $R^1-CH(CO-R^2)-X$ 、 $R^1-C(CH_3)(CO-R^2)-X$ 、 $R^1-C_6H_4-SO_2-X$ 、(式中、 C_6H_5 はフェニル基、 C_6H_4 はフェニレン基(オルト置換、メタ置換、パラ置換のいずれでもよい)、 R^1 は水素原子または炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基または炭素数7~20のアラルキル基、 X は臭素基、 R^2 は炭素数1~20の一価の有機基を表わす)で示される化合物などがあげられる。

【0038】 R^1 である炭素数1~20のアルキル基(脂環式炭化水素基を含む)の具体例としては、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、シクロヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、イソボルニル基、炭素数6~20のアリール基の具体例としては、たとえばフェニル基、トリイル基、ナフチル基、炭素数7~20のアラルキル基の具体例としては、たとえばベンジル基、フェネチル基などがあげられる。

【0039】一官能性化合物の具体例としては、たとえば臭化トシル、2-臭化プロピオン酸メチル、2-臭化プロピオン酸エチル、2-臭化プロピオン酸ブチル、2-臭化イソ酪酸メチル、2-臭化イソ酪酸エチル、2-臭化イソ酪酸ブチルなどがあげられる。これらのうちでは2-臭化プロピオン酸エチル、2-臭化プロピオン酸

ブチルが、アクリル酸エステル単量体の構造と類似しているために重合を制御しやすい点から好ましい。

【0040】二官能性化合物としては、たとえば一般式：



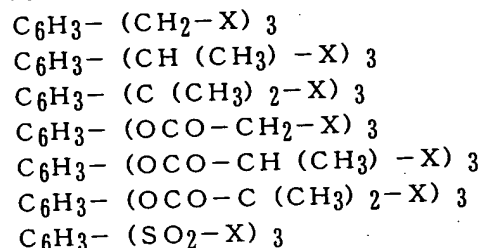
(式中、 R^3 は炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基または炭素数7~20のアラルキル基、 n は0~20の整数、 C_6H_5 、 C_6H_4 、 X は前記と同様)で示される化合物などがあげられる。

【0041】 R^3 である炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基の具体例は、 R^1 である炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基の具体例と同じであるため、説明は省略する。

【0042】二官能性化合物の具体例としては、たとえばビス(プロモメチル)ベンゼン、ビス(1-プロモエチル)ベンゼン、ビス(1-プロモイソプロピル)ベンゼン、2,3-ジプロモコハク酸ジメチル、そのジエチル置換体およびジブチル置換体、2,4-ジプロモグルタル酸ジメチル、そのジエチル置換体およびジブチル置換体、2,5-ジプロモアジピン酸ジメチル、そのジエ

チル置換体およびジブチル置換体、2,6-ジプロモピメリン酸ジメチル、そのジエチル置換体およびジブチル置換体、2,7-ジプロモスベリン酸ジメチル、そのジエチル置換体およびジブチル置換体などがあげられる。これらのうちではビス(プロモメチル)ベンゼン、2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル、2,6-ジプロモピメリン酸ジエチルが、原料の入手性の点から好ましい。

【0043】多官能性化合物としては、たとえば一般式：



(式中、 C_6H_3 は三価のフェニル基(3つの結合手の位置は1位~6位のいずれにある組み合わせでもよい)、 X は前記と同じ)で示される化合物などがあげられる。

【0044】多官能性化合物の具体例としては、たとえばトリス(プロモメチル)ベンゼン、トリス(1-プロモエチル)ベンゼン、トリス(1-プロモイソプロピル)ベンゼンなどがあげられる。これらのうちではトリス(プロモメチル)ベンゼンが、原料の入手性の点から好ましい。

【0045】なお、重合を開始する基以外に官能基を持つ有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物を用いると、容易に末端または分子内に重合を開始する基以外の官能基が導入された重合体を得られる。このような重合を開始する基以外の官能基としては、アルケニル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、シリル基などがあげられる。

【0046】前記開始剤として用いることができる有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物は、ハロゲン基(ハロゲン原子)が結合している炭素がカルボニル基またはフェニル基などと結合しており、炭素-ハロゲン結合が活性化されて重合が開始する。使用する開始剤の量は、必要とするブロック共重合体の分子量に合わせて、単量体との比から決定すればよい。すなわち、開始剤1分子あたり、何分子の単量体を使用するかによって、ブロック共重合体の分子量を制御することができる。

【0047】前記原子移動ラジカル重合は、無溶媒(塊状重合)または各種の溶媒中で行うことができる。また、塊状重合、各種の溶媒中で行う重合において、重合を途中で停止させることもできる。

【0048】前記溶媒としては、たとえばベンゼン、トルエンなどの炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素系溶媒；アセト

ン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*t*-ブタノールなどのアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート系溶媒などがあげられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0049】溶媒を使用する場合、その使用量は、系全体の粘度と必要とする攪拌効率（すなわち、反応速度）の関係から適宜決定すればよい。また、塊状重合、各種の溶媒中で行う重合において重合を途中で停止させる場合においても、反応を停止させる点での単量体の転化率は、系全体の粘度と必要とする攪拌効率（すなわち、反応速度）の関係から適宜決定すればよい。

【0050】前記重合は、室温～200℃の範囲、好ましくは50～150℃の範囲で行うことができる。

【0051】本発明の製法により製造することができるメタアクリル系重合体ブロックおよびアクリル系重合体ブロックを含有するブロック共重合体は、メタアクリル系単量体を主成分とする重合体ブロック（A）とアクリル系単量体を主成分とする重合体ブロック（B）とをそれぞれ少なくとも1つ含有するブロック共重合体である。

【0052】前記ブロック共重合体は、A-B型のジブロック共重合体、A-B-A型のトリブロック共重合体、B-A-B型のトリブロック共重合体、（A-B）*n*型のマルチブロック共重合体よりなる群から選ばれた少なくとも1種のブロック共重合体である。ここで、B-A-B型のトリブロック共重合体、（A-B）*n*型のマルチブロック共重合体は、A-B型のジブロック共重合体を製造したのち、カップリングなどの手法で生成させることができる。

【0053】前記ブロック共重合体の構造は、線状ブロック共重合体の構造または分岐状（星状）ブロック共重合体の構造であってもよく、これら共重合体の混合構造であってもよい。このようなブロック共重合体の構造は、用途に応じて使い分けられる。

【0054】ブロック共重合体（a）の数平均分子量にはとくに限定はないが、30000～500000が好ましく、さらに好ましくは50000～400000である。数平均分子量が小さいと粘度が低く、また、数平均分子量が大きいと粘度が高くなる傾向があるため、必要とする加工特性に応じて設定される。

【0055】ブロック共重合体を構成するメタアクリル系重合体ブロック（A）の数平均分子量にはとくに限定はないが、1500～450000が好ましく、3000～100000がより好ましく、6000～50000がさらに好ましく、10000～30000が最も好

ましい。熱可塑性エラストマーとしての観点からは強度発現のために、および熱可塑性樹脂と混合して使用する観点からは樹脂との相溶性のために、ブロック（A）の数平均分子量が大きい方が好ましいが、大きすぎると加工性を損なう傾向がある。

【0056】アクリル系重合体ブロック（B）の数平均分子量にもとくに限定はないが、3000～475000が好ましく、6000～300000がより好ましく、15000～200000がさらに好ましく、25000～125000が最も好ましい。熱可塑性エラストマーとしての観点からはゴム弾性発現のために、および熱可塑性樹脂と混合して使用する観点からは耐衝撃性の付与のために、ブロック（B）の数平均分子量が大きい方が好ましいが、大きすぎると重合に時間がかかる傾向がある。

【0057】前記ブロック共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量（*M_w*）と数平均分子量（*M_n*）の比（*M_w*/*M_n*）にもとくに限定はないが、1.8以下であることが好ましく、1.5以下であることがさらに好ましい。*M_w*/*M_n*が1.8をこえると、ブロック共重合体の均一性が低下する傾向がある。

【0058】ブロック共重合体を構成するメタアクリル系重合体ブロック（A）とアクリル系重合体ブロック（B）の組成比は、ブロック（A）が5～90重量%、ブロック（B）が95～10重量%であり、好ましくはブロック（A）が10～80重量%、ブロック（B）が90～20重量%であり、さらに好ましくはブロック（A）が20～50重量%、ブロック（B）が80～50重量%である。ブロック（A）の割合が5重量%より少ないと、熱可塑性エラストマーとして用いる場合には弾性率の向上や破断強度の低下などの傾向があり、熱可塑性樹脂と混合して使用する場合には熱可塑性樹脂との相溶性が低下する傾向がある。ブロック（B）の割合が10重量%より少ないと、熱可塑性エラストマーとして用いる場合には破断伸びや流動性などの物性が低下する傾向があり、熱可塑性樹脂と混合して使用する場合には熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が低下する傾向がある。

【0059】ブロック共重合体を構成するメタアクリル系重合体ブロック（A）は、メタアクリル酸エステル50～100重量%、さらには75～100重量%およびこれと共重合可能なビニル系単量体0～50重量%、さらには0～25重量%とからなる。前記メタアクリル酸エステルの割合が少なすぎると、メタアクリル酸エステルの特徴である、耐候性、高いガラス転移点、樹脂との相溶性などが損なわれる傾向が生ずる。

【0060】ブロック（A）を構成するメタアクリル酸エステルとしては、たとえばメタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸*n*-プロピル、メタアクリル酸イソプロピル、メタアクリル酸*n*-ブチ

ル、メタアクリル酸イソブチル、メタアクリル酸 *t*-ブチル、メタアクリル酸 *n*-ペンチル、メタアクリル酸 *n*-ヘキシル、メタアクリル酸 *n*-ヘプチル、メタアクリル酸 *n*-オクチル、メタアクリル酸 2-エチルヘキシル、メタアクリル酸ノニル、メタアクリル酸デシル、メタアクリル酸ドデシル、メタアクリル酸ステアシルなどのメタアクリル酸脂肪族炭化水素（たとえばアルキル）エステル、メタアクリル酸シクロヘキシル、メタアクリル酸イソボルニルなどのメタアクリル酸脂環式炭化水素エステル、メタアクリル酸ベンジルなどのメタアクリル酸アラルキルエステル、メタアクリル酸フェニル、メタアクリル酸トルイルなどのメタアクリル酸芳香族炭化水素エステル、メタアクリル酸 2-メトキシエチル、メタアクリル酸 3-メトキシブチル、メタアクリル酸 2-ヒドロキシエチル、メタアクリル酸 2-ヒドロキシプロピル、メタアクリル酸グリシジル、メタアクリル酸 2-アミノエチル、 γ -（メタクリロイルオキシプロピル）トリメトキシシラン、 γ -（メタクリロイルオキシプロピル）ジメトキシメチルシラン、メタアクリル酸のエチレンオキサイド付加物などのメタアクリル酸と O、N、S 1 などを有する官能基含有アルコールとのエステル、メタアクリル酸トリフルオロメチルメチル、メタアクリル酸 2-トリフルオロメチルエチル、メタアクリル酸 2-パーフルオロエチルエチル、メタアクリル酸 2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロプロピルエチル、メタアクリル酸 2-パーフルオロエチル、メタアクリル酸パーフルオロメチル、メタアクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、メタアクリル酸 2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、メタアクリル酸 2-パーフルオロヘキシルエチル、メタアクリル酸 2-パーフルオロデシルエチル、メタアクリル酸 2-パーフルオロヘキサデシルエチルなどのメタアクリル酸フッ化アルキルエステルなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの中でも、所望する物性のものを得やすいおよび入手しやすい点から、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸イソボルニルおよびメタアクリル酸シクロヘキシルの 1 種以上を主成分とする、すなわち 50 重量%以上含有することが好ましい。

【0061】また、熱可塑性エラストマーとして用いる場合に使用可能温度を高めるため、あるいは熱可塑性樹脂とのさらなる相溶性を付与するためには、その目的に応じて、加水分解性シリル基含有基、エポキシ基含有基、活性塩素基含有基、炭素数 10~30 のアルキル基のいずれかを有するメタアクリル酸エステルを他のメタアクリル酸エステルとして 50 重量%以下、好ましくは 25 重量%以下選択して共重合させればよい。たとえば、耐熱性を優先させたい場合には、架橋性を有する γ -（メタクリロイルオキシプロピル）トリメトキシシラン、 γ -（メタクリロイルオキシプロピル）ジメトキシ

メチルシランなどの加水分解性シリル基含有基を有するメタアクリル酸エステルを、アミド樹脂、エステル樹脂またはカーボネート樹脂などのエポキシ基と反応性のある樹脂との相溶性を優先させたい場合には、メタアクリル酸グリシジルなどのエポキシ基含有基を有するメタアクリル酸エステルを、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂などとの相溶性を優先させたい場合には、メタアクリル酸ステアシルなどの炭素数 10~30 のアルキル基を有するメタアクリル酸エステルを共重合させればよい。

【0062】ブロック（A）を構成するメタアクリル酸エステルと共重合可能なビニル系単量体としては、たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 *n*-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 *t*-ブチル、アクリル酸 *n*-ペンチル、アクリル酸 *n*-ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸 *n*-ヘプチル、アクリル酸 *n*-オクチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸フェニル、アクリル酸トルイル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸 2-メトキシエチル、アクリル酸 3-メトキシブチル、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、アクリル酸 2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸 2-アミノエチル、 γ -（メタクリロイルオキシプロピル）トリメトキシシラン、 γ -（メタクリロイルオキシプロピル）ジメトキシメチルシラン、アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、アクリル酸トリフルオロメチルメチル、アクリル酸 2-トリフルオロメチルエチル、アクリル酸 2-パーフルオロエチルエチル、アクリル酸 2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロプロピルエチル、アクリル酸 2-パーフルオロエチル、アクリル酸パーフルオロメチル、アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、アクリル酸 2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、アクリル酸 2-パーフルオロヘキシルエチル、アクリル酸 2-パーフルオロデシルエチル、アクリル酸 2-パーフルオロヘキサデシルエチルなどのアクリル酸エステル；スチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレンなどの芳香族アルケニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物；ブタジエン、イソブレンなどの共役ジエン系化合物；塩化ビニル、塩化ビニリデン、パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンなどのハロゲン含有不飽和化合物；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどのケイ素含有不飽和化合物；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル、ジアルキルエステル、フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル、ジアルキルエステルなどの不飽和ジカルボン酸化合物；酢酸ビニ

ル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニルなどのビニルエステル化合物；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドなどのマレイミド系化合物などの各種ビニル系単量体があげられる。これらは単独で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのビニル系単量体は、熱可塑性エラストマーとして用いる場合の物性や、組み合わせる熱可塑性樹脂との相溶性によって、好ましいものを選択して用いることができる。

【0063】さらに、これらのビニル系単量体として、アクリル系重合体ブロック(B)の重合の際に重合しなかった単量体をそのまま使用することができる。なお、該未重合単量体を除去する場合の方法としては、アクリル系重合体ブロック(B)の重合ののち、リビング状態で一旦温度を下げ、重合を止めて、アクリル系単量体を減圧留去などしたのち、メタアクリル系単量体を添加する方法があげられる。

【0064】ブロック(A)のガラス転移温度は、25℃以上であり、好ましくは40℃以上であり、さらに好ましくは50℃以上である。ガラス転移温度が25℃未満になると、熱可塑性エラストマーとして用いる場合には、弾性率や破断強度が充分でなくなる場合があり、熱可塑性樹脂と組み合わせ用いる場合には、熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が充分でなくなる場合がある。

【0065】前記ブロック共重合体を構成するアクリル系重合体ブロック(B)は、アクリル酸エステル50～100重量%、さらには75～100重量%およびこれと共重合可能なビニル系単量体0～50重量%、さらには0～25重量%であることが好ましい。前記アクリル酸エステルの割合が少なすぎるとアクリル酸エステルを用いる場合の特徴である、ゴム弾性、低温特性、溶融時の流動性、樹脂と組み合わせ使用した場合の耐衝撃性などが損なわれる傾向が生ずる。

【0066】ブロック(B)を構成するアクリル酸エステルとしては、たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸n-ペンチル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸n-ヘプチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアシルなどのアクリル酸脂肪族炭化水素(たとえばアルキル)エステル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸イソボルニルなどのアクリル酸脂環式炭化水素エステル、アクリル酸フェニル、アクリル酸トルイルなどのアクリル酸芳香族炭化水素エステル、アクリル酸ベンジルなどのアクリル酸アラルキルエステ

ル、アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸3-メトキシブチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸2-アミノエチル、 γ -（メタクリロイルオキシプロピル）トリメトキシシラン、 γ -（メタクリロイルオキシプロピル）ジメトキシメチルシラン、アクリル酸のエチレンオキサイド付加物などのアクリル酸とO、N、Siなどを有する官能基含有アルコールとのエステル、アクリル酸トリフルオロメチルメチル、アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、アクリル酸2-パーフルオロエチル、アクリル酸パーフルオロメチル、アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチルなどのアクリル酸フッ化アルキルエステルなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、熱可塑性エラストマーとして用いた場合の低温特性、耐油性などの物性、熱可塑性樹脂組成物として用いた場合の耐衝撃性および入手のしやすさの点から、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-メトキシエチルおよびアクリル酸2-エチルヘキシルよりなる群から選ばれた1種以上の単量体を主成分とする、すなわち50重量%以上含有することが好ましい。たとえば、入手のしやすさや耐衝撃性を優先させたい場合にはアクリル酸n-ブチル、耐油性を優先させたい場合にはアクリル酸エチル、低温特性を優先させたい場合にはアクリル酸2-エチルヘキシル、耐油性と低温特性を両立させたい場合にはアクリル酸メチル、アクリル酸n-ブチルおよびアクリル酸2-メトキシエチルの組み合わせを選べばよい。

【0067】ブロック(B)を構成するアクリル酸エステルと共重合可能なビニル系単量体としては、たとえばメタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸n-プロピル、メタアクリル酸イソプロピル、メタアクリル酸n-ブチル、メタアクリル酸イソブチル、メタアクリル酸t-ブチル、メタアクリル酸n-ペンチル、メタアクリル酸n-ヘキシル、メタアクリル酸シクロヘキシル、メタアクリル酸n-ヘプチル、メタアクリル酸n-オクチル、メタアクリル酸2-エチルヘキシル、メタアクリル酸ノニル、メタアクリル酸デシル、メタアクリル酸ドデシル、メタアクリル酸フェニル、メタアクリル酸トルイル、メタアクリル酸ベンジル、メタアクリル酸イソボルニル、メタアクリル酸2-メトキシエチル、メタアクリル酸3-メトキシブチル、メタアクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタアクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタアクリル酸ステアシル、メタアク

リル酸グリシジル、メタアクリル酸 2-アミノエチル、 γ -（メタクリロイルオキシプロピル）トリメトキシシラン、 γ -（メタクリロイルオキシプロピル）ジメトキシメチルシラン、メタアクリル酸のエチレンオキサイド付加物、メタアクリル酸トリフルオロメチルメチル、メタアクリル酸 2-トリフルオロメチルエチル、メタアクリル酸 2-パーフルオロエチルエチル、メタアクリル酸 2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、メタアクリル酸 2-パーフルオロエチル、メタアクリル酸パーフルオロメチル、メタアクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、メタアクリル酸 2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、メタアクリル酸 2-パーフルオロヘキシルエチル、メタアクリル酸 2-パーフルオロデシルエチル、メタアクリル酸 2-パーフルオロヘキサデシルエチルなどのメタアクリル酸エステル；スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p -メトキシスチレンなどの芳香族アルケニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物；ブタジエン、イソブレンなどの共役ジエン系化合物；塩化ビニル、塩化ビニリデン、パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンなどのハロゲン含有不飽和化合物；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどのケイ素含有不飽和化合物；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル、フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステルなどの不飽和ジカルボン酸化合物；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニルなどのビニルエステル化合物；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドなどのマレイミド系化合物などの各種ビニル系単量体があげられる。これらは単独で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのビニル系単量体は、ブロック（B）に要求される物性、たとえばガラス転移温度、耐油性によって好ましいものを選択して用いることができる。

【0068】ブロック（B）のガラス転移温度は、好ましくは25℃以下であり、より好ましくは0℃以下であり、さらに好ましくは-20℃以下である。ガラス転移温度が25℃より高いと、熱可塑性エラストマーとして用いた場合には低温特性や反発弾性などの物性、熱可塑性樹脂と組み合わせた場合には熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が充分でなくなる場合がある。

【0069】本発明の製法で製造されたブロック共重合体（a）は、ブロック化率が高いことを特徴とする。ブロック化率とは、そのブロック共重合体の純度ともいうべきパラメーターであり、得られたブロック共重合体か

ら、ホモポリメタアクリル酸エステル（たとえばホモポリメタアクリル酸メチル）、ホモポリアクリル酸エステルなどの、ブロック共重合体でない成分を除いた残分の重量比である。

【0070】ブロック化率の測定方法としては、溶媒による分別分析が好ましく例示される。分別分析に使用する溶媒の種類は、Polymer Handbook Third Edition (Wiley-Interscience, 1989) のVI I / 233~を参考にすればよいが、さらに例をあげるならば、アクリル系ブロック共重合体からホモポリアクリル酸エステルを分別するのにエタノール、さらにホモポリメタアクリル酸エステル（たとえばホモポリメタアクリル酸メチル）を分別するのにクロロホルム/エタノール（15/85）を用いればよい。ただし、エタノールの可溶分には、ホモポリアクリル酸エステルだけではなく、メタアクリル酸エステル含量の少ないブロック共重合体が分別されてくる場合もある。この明細書では、メタアクリル酸エステル含量の少ないブロック共重合体がエタノールの可溶分に含まれている場合でも、可溶分はすべてホモポリアクリル酸エステルとして計算している。ホモポリアクリル酸エステルが生成する理由は、アクリル系重合体ブロックの途中で、末端の失活などのためにそれ以上重合が進行しなくなることや、アクリル系重合体ブロックからメタアクリル系単量体のマクロ開始効率が低く、それ以上重合が進行しなくなることが考えられる。メタアクリル酸エステル含量の少ないブロック共重合体が生成する理由は、メタアクリル系重合体ブロックの途中で、末端の失活などのためにそれ以上重合が進行しなくなることが考えられる。また、ホモポリメタアクリル酸エステルが生成する理由は、メタアクリル系重合体ブロックの重合の途中で、メタアクリル系単量体や溶媒分子へのラジカル連鎖移動が考えられる。この製法では、ホモポリメタアクリル酸エステルはほとんど検出されないが、それは上記の副反応が極めて少ないことを反映している。ブロック化率が高いほど、ブロック共重合体の本来の性質が引き出されるために好ましい。ブロック化率の好ましい範囲を例示すると、70~100%が好ましく、75~100%がより好ましく、80~100%がさらに好ましく、85~100%がよりさらに好ましく、90~100%がそれ以上に好ましく、95~100%が最も好ましい。ただし、ブロック化率はアクリル系重合体ブロックとメタアクリル系重合体ブロックの種類によっても左右される傾向がある。ブロック化率が低い場合には、含有されるホモポリアクリル酸エステルが可塑剤的な効果を示すために、熱可塑性エラストマーとして使用する場合には、破断強度の低下、破断伸びの増大、弾性率の低下、硬度の低下、圧縮永久歪みの増大、粘着性の増大をもたらす。また、熱可塑性樹脂と混合して使用する場合には、耐衝撃性の低下、混合物の熔融粘度の低下、樹脂成形体の熱変形温度の低下をもたらす。ただし、プロ

ック化率が低い場合でも、それらの物性のバランスを勘案して、産業上利用価値がある場合がある。

【0071】本発明の方法により得られるブロック共重合体について、例をあげる。ここで、EA、BA、MEA、MMA、TSMA、DSMA、GMA、SMA、IBMA、2EHA、CHMAは、それぞれエチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、メチルメタアクリレート、 γ -（メタクリロイルオキシプロピル）トリメトキシシラン、 γ -（メタクリロイルオキシプロピル）ジメトキシシラン、グリシジルメタアクリレート、ステアリルメタアクリレート、イソボルニルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタアクリレートを意味する。また、A-b-BはAを主成分とするブロックとBを主成分とするブロックのブロック共重合体を意味する。さらに、(A/B)は、AとBとがランダム共重合されていることを意味する。

【0072】ジブロック体の例としては、たとえばMMA-b-BA、MMA-b-EA、MMA-b-(BA/EA/MEA)、MMA-b-2EHA、(MMA/SMA)-b-BA、(MMA/SMA)-b-EA、(MMA/SMA)-b-(BA/EA/MEA)、(MMA/SMA)-b-2EHA、CHMA-b-B A、CHMA-b-EA、CHMA-b-(BA/EA/MEA)、CHMA-b-2EHA、IBMA-b-BA、IBMA-b-EA、IBMA-b-(BA/EA/MEA)、IBMA-b-2EHAなどがあげられる。

【0073】官能基を有するジブロック体の例としては、たとえば(MMA/TSMA)-b-BA、(MMA/TSMA)-b-EA、(MMA/TSMA)-b-(BA/EA/MEA)、(MMA/TSMA)-b-2EHA、(MMA/DSMA)-b-BA、(MMA/DSMA)-b-EA、(MMA/DSMA)-b-(BA/EA/MEA)、(MMA/DSMA)-b-2EHA、(MMA/GMA)-b-BA、(MMA/GMA)-b-EA、(MMA/GMA)-b-(BA/EA/MEA)、(MMA/GMA)-b-2EHA、(IBMA/TSMA)-b-BA、(IBMA/TSMA)-b-EA、(IBMA/TSMA)-b-(BA/EA/MEA)、(IBMA/TSMA)-b-2EHA、(IBMA/DSMA)-b-BA、(IBMA/DSMA)-b-EA、(IBMA/DSMA)-b-(BA/EA/MEA)、(IBMA/DSMA)-b-2EHA、(IBMA/GMA)-b-BA、(IBMA/GMA)-b-EA、(IBMA/GMA)-b-(BA/EA/MEA)、(IBMA/GMA)-b-2EHAなどがあげられる。

【0074】トリブロック体の例としては、たとえばMMA-b-BA-b-MMA、MMA-b-EA-b-

MMA、MMA-b-(BA/EA/MEA)-b-MMA、MMA-b-2EHA-b-MMA、(MMA/SMA)-b-BA-b-(MMA/SMA)、(MMA/SMA)-b-EA-b-(MMA/SMA)、(MMA/SMA)-b-(BA/EA/MEA)-b-(MMA/SMA)、(MMA/SMA)-b-2EHA-b-(MMA/SMA)、CHMA-b-BA-b-CHMA、CHMA-b-EA-b-CHMA、CHMA-b-(BA/EA/MEA)-b-CHMA、CHMA-b-2EHA-b-CHMA、IBMA-b-BA-b-IBMA、IBMA-b-EA-b-IBMA、IBMA-b-(BA/EA/MEA)-b-IBMA、IBMA-b-2EHA-b-IBMAなどがあげられる。

【0075】官能基を有するトリブロック体の例としては、たとえば(MMA/TSMA)-b-BA-b-(MMA/TSMA)、(MMA/TSMA)-b-EA-b-(MMA/TSMA)、(MMA/TSMA)-b-(BA/EA/MEA)-b-(MMA/TSMA)、(MMA/TSMA)-b-2EHA-b-(MMA/TSMA)、(MMA/DSMA)-b-BA-b-(MMA/DSMA)、(MMA/DSMA)-b-EA-b-(MMA/DSMA)、(MMA/DSMA)-b-(BA/EA/MEA)-b-(MMA/DSMA)、(MMA/DSMA)-b-2EHA-b-(MMA/DSMA)、(MMA/GMA)-b-BA-b-(MMA/GMA)、(MMA/GMA)-b-EA-b-(MMA/GMA)、(MMA/GMA)-b-(BA/EA/MEA)-b-(MMA/GMA)、(MMA/GMA)-b-2EHA-b-(MMA/GMA)、(CHMA/TSMA)-b-BA-b-(CHMA/TSMA)、(CHMA/TSMA)-b-EA-b-(CHMA/TSMA)、(CHMA/TSMA)-b-(BA/EA/MEA)-b-(CHMA/TSMA)、(CHMA/TSMA)-b-2EHA-b-(CHMA/TSMA)、(CHMA/DSMA)-b-BA-b-(CHMA/DSMA)、(CHMA/DSMA)-b-EA-b-(CHMA/DSMA)、(CHMA/DSMA)-b-(BA/EA/MEA)-b-(CHMA/DSMA)、(CHMA/DSMA)-b-2EHA-b-(CHMA/DSMA)、(CHMA/GMA)-b-BA-b-(CHMA/GMA)、(CHMA/GMA)-b-EA-b-(CHMA/GMA)、(CHMA/GMA)-b-(BA/EA/MEA)-b-(CHMA/GMA)、(CHMA/GMA)-b-2EHA-b-(CHMA/GMA)、(IBMA/TSMA)-b-BA-b-(IBMA/TSMA)、(IBMA/TSMA)-b-EA-b-(IBMA/TSMA)、(IBMA/TSMA)-b-(BA/EA/MEA)-b-(IBMA/TSMA)、(IBMA/TSMA)-b-2EHA-b-(IBMA/TSMA)、(IBMA/TSMA)-b-(BA/EA/MEA)-b-(IBMA/TSMA)、(IBMA/TSMA)-b-2EHA-b-(IBMA/TSMA)などがあげられる。

A/T SMA)、(IBMA/T SMA)-b-2EHA-b-(IBMA/T SMA)、(IBMA/DSMA)-b-BA-b-(IBMA/DSMA)、(IBMA/DSMA)-b-EA-b-(IBMA/DSMA)、(IBMA/DSMA)-b-(BA/EA/MEA)-b-(IBMA/DSMA)、(IBMA/DSMA)-b-2EHA-b-(IBMA/DSMA)、(IBMA/GMA)-b-BA-b-(IBMA/GMA)、(IBMA/GMA)-b-EA-b-(IBMA/GMA)、(IBMA/GMA)-b-(BA/EA/MEA)-b-(IBMA/GMA)、(IBMA/GMA)-b-2EHA-b-(IBMA/GMA)などがあげられる。

【0076】さらに、以下の例をあげて詳細に説明する。

(1) MMA-b-BA-b-MMA

BAを主成分とする中心ブロック、MMAを主成分とする両端ブロックよりなるトリブロック共重合体である。

【0077】BAのT_gが-50℃程度と低いことから、弾性率が低く、ある程度の引っ張り強度があることから、熱可塑性エラストマー、樹脂の耐衝撃改質剤、樹脂の加工性改良剤として好適に使用されるが、フィルム・シート材料、粘着剤、接着剤、制振材などとしても使用可能である。熱可塑性エラストマーとして用いる場合には、エラストマー弾性、引っ張り強度、加工性の観点から、分子量の好ましい範囲は3万~30万、さらに好ましくは5万~20万、最も好ましくは8万~16万、MMAとBAの重量比の好ましい範囲は10/90~60/40、さらに好ましくは15/85~40/60、最も好ましくは20/80~35/65である。樹脂の耐衝撃改質剤として用いる場合には、付与する耐衝撃性、流動性の観点から、分子量の好ましい範囲は3万~100万、さらに好ましくは5万~50万、最も好ましくは8万~20万、MMAとBAの重量比の好ましい範囲は5/95~50/50、さらに好ましくは10/90~40/60、最も好ましくは15/85~35/65である。樹脂の加工改良剤として用いる場合には、加工性を容易にする観点から、分子量の好ましい範囲は3万~100万、さらに好ましくは5万~50万、最も好ましくは8万~20万、MMAとBAの重量比の好ましい範囲は2/98~90/10、さらに好ましくは4/94~70/30、最も好ましくは6/94~50/50である。

【0078】(2) MMA-b-EA-b-MMA

EAを主成分とする中心ブロック、MMAを主成分とする両端ブロックよりなるトリブロック共重合体である。

【0079】EAのT_gは-20℃程度とBAに比べると高いが、耐油性に優れること、引っ張り強度に優れることから、耐油性を有する熱可塑性エラストマー、耐油性を有するフィルム・シート材料として好適に使用され

る。また、樹脂の耐衝撃改質剤、樹脂の加工性改良剤、粘着剤、接着剤、制振材などとしても使用可能である。熱可塑性エラストマーとして用いる場合には、エラストマー弾性、引っ張り強度、加工性の観点から、分子量の好ましい範囲は3万~30万、さらに好ましくは5万~20万、最も好ましくは8万~16万、MMAとEAの重量比の好ましい範囲は10/90~60/40、さらに好ましくは15/85~40/60、最も好ましくは20/80~35/65である。フィルム・シート材料として用いる場合には、強度、成形性の観点から、分子量の好ましい範囲は5万~50万、さらに好ましくは8万~30万、最も好ましくは10万~20万、MMAとEAの重量比の好ましい範囲は10/90~90/10、さらに好ましくは20/80~70/30、最も好ましくは25/75~50/50である。

【0080】(3) MMA-b-(EA/BA/MEA)-b-MMA

EA、BA、MEAを主成分とする中心ブロック、MMAを主成分とする両端ブロックよりなるトリブロック共重合体である。

【0081】T_gが-40℃程度とEAよりも低いためゴム弾性に優れること、組成から耐油性に優れること、なおかつ、引っ張り強度に優れることから、耐油性を有する熱可塑性エラストマー、耐油性を有するフィルム・シート材料として好適に使用される。また、樹脂の耐衝撃改質剤、樹脂の加工改良剤、粘着剤、接着剤、制振材などとしても使用可能である。耐油性、低温特性、コストとのバランスの観点から、EA、BA、MEAの比率の好ましい範囲を、アクリル酸エチルをX重量部、アクリル酸ブチルをY重量部、アクリル酸2-メトキシエチルをZ重量部とし、それらの合計を100重量部として例示すると、 $0.1X \leq Z \leq 5X$ かつ $5 \leq Y \leq 90$ 、より好ましくは $0.2X \leq Z \leq 2.5X$ かつ $10 \leq Y \leq 80$ 、さらに好ましくは $0.3X \leq Z \leq 1.7X$ かつ $15 \leq Y \leq 70$ である。熱可塑性エラストマーとして用いる場合には、エラストマー弾性、引っ張り強度、加工性の観点から、分子量の好ましい範囲は3万~30万、さらに好ましくは5万~20万、最も好ましくは8万~16万、MMAとEA/BA/MEAの重量比の好ましい範囲は10/90~60/40、さらに好ましくは15/85~40/60、最も好ましくは20/80~35/65である。フィルム・シート材料として用いる場合には、強度、成形性の観点から、分子量の好ましい範囲は5万~50万、さらに好ましくは8万~30万、最も好ましくは10万~20万、MMAとEA/BA/MEAの重量比の好ましい範囲は10/90~90/10、さらに好ましくは20/80~70/30、最も好ましくは25/75~50/50である。

【0082】(4) IBMA-b-BA-b-IBMA

BAを主成分とする中心ブロック、IBMAを主成分と

する両端ブロックよりなるトリブロック共重合体である。

【0083】BAのT_gが-50℃程度と低く、IBMAのT_gが180℃程度と高く、そのために、高温までゴム弾性を保持し、弾性率が低く、ある程度の引っ張り強度があることから、耐熱性を有する熱可塑性エラストマー、耐熱性を有するフィルム・シート材料として好適に使用可能である。また、樹脂の耐衝撃改質剤、樹脂の加工性改良剤、粘着剤、接着剤、制振材などとしても使用可能である。熱可塑性エラストマーとして用いる場合には、エラストマー弾性、引っ張り強度、加工性の観点から、分子量の好ましい範囲は3万~30万、さらに好ましくは5万~25万、最も好ましくは8万~20万、IBMAとBAの重量比の好ましい範囲は10/90~60/40、さらに好ましくは15/85~40/60、最も好ましくは20/80~35/65である。フィルム・シート材料として用いる場合には、強度、成形性の観点から、分子量の好ましい範囲は5万~50万、さらに好ましくは8万~30万、最も好ましくは10万~20万、IBMAとBAの重量比の好ましい範囲は10/90~90/10、さらに好ましくは20/80~70/30、最も好ましくは25/75~50/50である。

【0084】(5) IBMA-b-EA-b-IBMA
EAを主成分とする中心ブロック、IBMAを主成分とする両端ブロックよりなるトリブロック共重合体である。

【0085】EAに由来する耐油性と、IBMAのT_gに由来する耐熱性から、耐熱性と耐油性を有する熱可塑性エラストマー、耐熱性と耐油性を有するフィルム・シート材料として好適に使用可能である。また、樹脂の耐衝撃改質剤、樹脂の加工性改良剤、粘着剤、接着剤、制振材などとしても使用可能である。熱可塑性エラストマーとして用いる場合には、エラストマー弾性、引っ張り強度、加工性の観点から、分子量の好ましい範囲は3万~30万、さらに好ましくは5万~25万、最も好ましくは8万~20万、IBMAとEAの重量比の好ましい範囲は10/90~60/40、さらに好ましくは15/85~40/60、最も好ましくは20/80~35/65である。フィルム・シート材料として用いる場合には、強度、成形性の観点から、分子量の好ましい範囲は5万~50万、さらに好ましくは8万~30万、最も好ましくは10万~20万、IBMAとEAの重量比の好ましい範囲は10/90~90/10、さらに好ましくは20/80~70/30、最も好ましくは25/75~50/50である。

【0086】(6) MMA-b-2EHA-b-MMA
2EHAを主成分とする中心ブロック、MMAを主成分とする両端ブロックよりなるトリブロック共重合体である。

【0087】2EHAのT_gが-60℃程度とBAよりも低い弾性率が低く、ゴム弾性に優れることから、熱可塑性エラストマー、樹脂の耐衝撃改質剤、樹脂の加工性改良剤として好適に使用されるが、フィルム・シート材料、粘着剤、接着剤、制振材などとしても使用可能である。熱可塑性エラストマーとして用いる場合には、エラストマー弾性、引っ張り強度、加工性の観点から、分子量の好ましい範囲は3万~30万、さらに好ましくは5万~20万、最も好ましくは8万~16万、MMAと2EHAの重量比の好ましい範囲は10/90~60/40、さらに好ましくは15/85~40/60、最も好ましくは20/80~35/65である。樹脂の耐衝撃改質剤として用いる場合には、付与する耐衝撃性、流動性の観点から、分子量の好ましい範囲は3万~100万、さらに好ましくは5万~50万、最も好ましくは8万~20万、MMAと2EHAの重量比の好ましい範囲は5/95~50/50、さらに好ましくは10/90~40/60、最も好ましくは15/85~35/65である。樹脂の加工性改良剤として用いる場合には、加工性を容易にする観点から、分子量の好ましい範囲は3万~100万、さらに好ましくは5万~50万、最も好ましくは8万~20万、MMAと2EHAの重量比の好ましい範囲は2/98~90/10、さらに好ましくは4/96~70/30、最も好ましくは6/94~50/50である。

【0088】(7) (MMA/GMA)-b-BA-b
(MMA/GMA)

BAを主成分とする中心ブロック、MMA/GMAを主成分とする両端ブロックよりなるトリブロック共重合体である。

【0089】MMA部分にGMAが共重合されていることを最大の特徴とする。各種樹脂との反応性があること、弾性率が低いことから、樹脂の耐衝撃改質剤、樹脂の加工性改良剤、反応性熱可塑性エラストマーとして好適に使用されるが、フィルム・シート材料、粘着剤、接着剤、制振材などとしても使用可能である。このエポキシ基と反応する樹脂、たとえばポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートなどのエステル系樹脂；ポリカーボネートなどのカーボネート系樹脂；ナイロン6などのアミド系樹脂などに配合した場合には、ブロック共重合体と樹脂の界面接着性が向上し、優れた物性を有する樹脂組成物を得ることができる。また、適当な試薬でエポキシ基を反応させることで、ブロック共重合体を硬化させ、優れた耐熱性、耐油性を付与することができる。ブロック共重合体に対するグリシジルメタアクリレートとの割合はとくに限定されないが、熱可塑性樹脂などとの相互作用を向上させる官能基として考えた場合には、ブロック共重合体1分子あたり0.1個以上が好ましく、硬化性ブロック体として考えた場合には、ブロック共重合体1分子あたり1個以上が好ましい。熱可

塑性エラストマーとして用いる場合には、エラストマー弾性、引っ張り強度、加工性の観点から、分子量の好ましい範囲は3万～30万、さらに好ましくは5万～20万、最も好ましくは8万～16万、MMA/GMAとBAの重量比の好ましい範囲は10/90～60/40、さらに好ましくは15/85～40/60、最も好ましくは20/80～35/65であり、ブロック体1分子に対するエポキシ基の数は、フィラーなどの相溶性の向上を目的とする場合には0.1個以上が好ましく、硬化性エラストマーを目的とする場合には1個以上が好ましい。樹脂の耐衝撃改良剤として用いる場合には、付与する耐衝撃性、流動性の観点から、分子量の好ましい範囲は3万～100万、さらに好ましくは5万～50万、最も好ましくは8万～20万、MMA/GMAとBAの重量比の好ましい範囲は5/95～50/50、さらに好ましくは10/90～40/60、最も好ましくは15/85～35/65であり、ブロック体1分子に対するエポキシ基の数は、0.1個以上が好ましく、1個以上がさらに好ましく、2個以上が最も好ましい。樹脂の加工性改良剤として用いる場合には、加工性を容易にする観点から、分子量の好ましい範囲は3万～100万、さらに好ましくは5万～50万、最も好ましくは8万～20万、MMA/GMAとBAの重量比の好ましい範囲は2/98～90/10、さらに好ましくは4/96～70/30、最も好ましくは6/94～50/50であり、ブロック体1分子に対するエポキシ基の数は、0.1個以上が好ましく、1個以上がさらに好ましく、2個以上が最も好ましい。

【0090】(8) (MMA/TSMA) - b - (BA/EA/MEA) - b - (MMA/TSMA)
EA、BA、MEAを主成分とする中心ブロック、MMA、TSMAを主成分とする両端ブロックよりなるトリブロック共重合体である。

【0091】このブロック共重合体は、メタアクリル系重合体ブロックに、加水分解性シリル基を有するメタアクリル系単量体が共重合されていることを最大の特徴とする。したがって、適当な条件下でシリル基を加水分解させることで、ブロック共重合体を硬化させ、優れた耐熱性、耐油性を付与することができる。また、このシリル基と反応するフィラー、たとえばシリカなどを配合した場合には、ブロック共重合体とフィラーの界面接着性が向上し、優れた物性を有する組成物を得ることができる。このことから、硬化させることで耐熱性を付与できる耐油性熱可塑性エラストマー、硬化させることで耐熱性を付与できる耐油性フィルム・シート材料として好適に使用される。また、樹脂とフィラーとの相溶化剤、反応性粘着剤、反応性接着剤、硬化させることで耐熱性を付与できる制振材などとしても使用可能である。耐油性、低温特性、コストのバランスの観点から、EA、BA、MEAの比率の好ましい範囲を、アクリル酸エチル

をX重量部、アクリル酸ブチルをY重量部、アクリル酸2-メトキシエチルをZ重量部とし、それらの合計を100重量部として例示すると、 $0.1X \leq Z \leq 5X$ かつ $5 \leq Y \leq 90$ 、より好ましくは $0.2X \leq Z \leq 2.5X$ かつ $10 \leq Y \leq 80$ 、さらに好ましくは $0.3X \leq Z \leq 1.7X$ かつ $15 \leq Y \leq 70$ である。ブロック共重合体に対するTSMAの割合はとくに限定されないが、硬化性を有する熱可塑性エラストマー、硬化性を有するフィルム・シート材料として考えた場合には、ブロック共重合体1分子あたりシリル基1個以上が好ましく、熱可塑性樹脂とフィラーなどの相互作用を向上させる相溶化剤として考えた場合には、ブロック共重合体1分子あたりシリル基0.1個以上が好ましい。硬化性を有する熱可塑性エラストマーとして用いる場合には、エラストマー弾性、引っ張り強度、加工性、硬化性の観点から、分子量の好ましい範囲は3万～30万、さらに好ましくは5万～20万、最も好ましくは8万～16万、MMA/TSMAとEA/BA/MEAの重量比の好ましい範囲は10/90～60/40、さらに好ましくは15/85～40/60、最も好ましくは20/80～35/65であり、ブロック体1分子に対するシリル基の数は、1個以上が好ましく、1.5個以上がさらに好ましく、2個以上が最も好ましい。フィルム・シート材料として用いる場合には、強度・成形性の観点から、分子量の好ましい範囲は5万～50万、さらに好ましくは8万～30万、最も好ましくは10万～20万、MMA/TSMAとEA/BA/MEAの重量比の好ましい範囲は10/90～90/10、さらに好ましくは20/80～70/30、最も好ましくは25/75～50/50であり、ブロック体1分子に対するシリル基の数は、1個以上が好ましく、1.5個以上がさらに好ましく、2個以上がさらに好ましい。

【0092】

【実施例】つぎに、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0093】なお、実施例におけるEA、BA、MEA、MMA、TSMA、DSMA、GMA、SMA、IBMA、2EHAは、前述のごとく、それぞれエチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、メチルメタアクリレート、 γ -（メタクリロイルオキシプロピル）トリメトキシシラン、 γ -（メタクリロイルオキシプロピル）ジメトキシメチルシラン、グリシジルメタアクリレート、ステアリルメタアクリレート、イソボルニルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートを意味する。

【0094】本実施例に示す分子量は、以下に示すGPC分析装置で測定し、クロロホルムを移動相として、ポリスチレン換算の分子量を求めたものである。
システム：Waters社製GPCシステム

カラム：昭和電工（株）製Shodex K-804
（ポリスチレンゲル）

【0095】本実施例に示すブロック化率は以下に示す方法で測定した。

【0096】エタノールを用いて、可溶分と不溶分に分離し、可溶分をホモポリアクリル酸エステルとして除いた。つぎに、クロロホルム／エタノール＝15／85

（wt %）混合溶媒を用いて、可溶分と不溶分とに分離し、不溶分をホモポリメタアクリル酸エステル（ホモポリメタアクリル酸メチルなど）として除いた。残った可溶分をブロック共重合体として、その重量分率をブロック化率とした。また、 $^1\text{H-NMR}$ により、ブロック共重合体中のポリアクリル酸エステルとポリメタアクリル酸エステルの重量分率を確認した。

【0097】本実施例に示すガスクロマトグラフ（GC）法組成分析は、以下に示す方法で行った。この方法は、試料をNMRで分析したときにピークの帰属が困難である場合に有効である。

【0098】試料中のMMA含量はPMMAの熱分解時の解重合性を利用し、試料に所定量の標準PMMAを添加して検量線を作成し、標準PMMA添加量が0の場合のMMA含量を外挿して求めた。

【0099】BA、MEA含量は、試料200mgをKOH 2.4gおよびエタノール10mLに加えて加熱し、塩酸で中和後、分解により生じたブタノール、メトキシエタノールを、あらかじめ作成した検量線で定量分析して求めた。

【0100】SMA含量は、BAの場合と同様にして、分解により生じたステアリルアルコールを、あらかじめ作成した検量線で定量分析して求めた。以上の成分の残分をEA含量とした。

【0101】実施例1（MMA-EA-MMA型ブロック共重合体の合成）
MMA-EA-MMA型ブロック共重合体を得るために以下の操作を行った。

【0102】500mLのセパラブルフラスコの重合容器内を窒素置換したのち、臭化銅（臭化第一銅、以下同様）1.32g（9.2mmol）を計り取り、アセトニトリル（モレキュラーシーブスで乾燥後、窒素バブリングしたもの）20mLを加えた。70℃で5分間加熱攪拌したのち、室温に冷却し、開始剤2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル0.66g（1.9mmol）、EA 92.4g（100.0mmol）を加えた。80℃で加熱攪拌し、配位子ペンタメチルジエチレントリアミン（以下、トリアミンと略す）0.19mL（0.9mmol）を加えて系内に触媒を形成させ、重合を開始させた。重合開始から一定時間、たとえば30分ごとに、重合溶液約0.2mLを抜き取りサンプリングし、サンプリング液のガスクロマトグラム分析によりEAの転化率を求めた。求めた転化率の増大する速度が所望の速度よ

り遅い場合には、トリアミンを随時追加することで系内に触媒を生成させ、重合速度を制御した。

【0103】EAの転化率が87%の時点で（5時間後）、MMA 77.6g（82.9mmol）、塩化銅（塩化第一銅、以下同様）1.82g（18.5mmol）、トリアミン0.19mL（0.9mmol）、トルエン（モレキュラーシーブスで乾燥後、窒素バブリングしたもの）82.9mLのすべてを同時に加えた。

【0104】添加直後のサンプルのGPC分析を行ったところ、数平均分子量Mnが63600、分子量分布Mw/Mnが1.14であった。

【0105】同様にして、MMAの転化率を求めた。

【0106】MMAの転化率が46%、EAの転化率が90%の時点（0.5時間後）で、トルエン150mLを加え、水浴で反応器を冷却して反応を終了させた。

【0107】反応中、重合溶液は常に緑色であった。

【0108】反応溶液を活性アルミナで濾過することにより銅錯体を除去した。得られた濾液を多量のメタノールに加えて重合体を沈殿させ、得られた重合体を60℃で24時間真空乾燥させることにより、目的のブロック共重合体（M-1）を得た。

【0109】得られたブロック共重合体のGPC分析を行ったところ、数平均分子量Mnが115000、分子量分布Mw/Mnが1.29であった。また、NMRによる組成分析を行ったところ、EA/MMA＝65/35（wt %）であった。ブロック化率は95%であり、ホモPMMAは検出されなかった。ここで得られたブロック体はトリブロック体である。2官能開始剤を使用し得られたブロック体であること、ブロック化率が高いこと、副反応が少ないことから、ジブロック体が主成分であるとは極めて考えにくい。

【0110】実施例2（トリメトキシシリル基を有するMMA-EA-MMA型ブロック共重合体の合成）
実施例1におけるメタアクリル系重合体ブロックのモノマーをMMAおよびTSMAの混合物に換えた。

【0111】開始剤とモノマーの仕込み量を、2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル0.66g（1.9mmol）、EA 92.4g（100.0mmol）とし、MMA 77.6g（82.9mmol）、TSMA 2.6g（2.5mmol）とした。

【0112】EAの転化率が86%の時点（5時間後）でつぎのモノマー、塩化銅およびトリアミンを逐次添加し（実施例1と同様に、それら全てを同時に加え）、添加直後のサンプルのGPC分析を行ったところ、数平均分子量Mnが63300、分子量分布Mw/Mnが1.12であった。

【0113】EAの転化率が90%、MMAの転化率が51%、TSMAの転化率が57%の時点（0.5時間後）で反応を終了させた。

【0114】反応液を活性アルミナで濾過することによ

り、銅錯体を除去した。得られた濾液から溶媒を減圧下で留去し、得られた重合体を60℃で24時間真空乾燥することにより目的のブロック共重合体(M-2)を得た。その他の条件は、実施例1と同様にした。

【0115】得られたブロック共重合体のGPC分析を行ったところ、数平均分子量Mnが111200、分子量分布Mw/Mnが1.35であった。また、NMRによる組成分析を行ったところ、EA/MMA/TsMA=68/31/1(wt%)であった。ブロック化率は96%であり、ホモPMMAは検出されなかった。

【0116】実施例3(MMA-(BA/EA/MEA)-MMA型ブロック共重合体の合成)

アクリル系重合体ブロックのモノマーをBA、EAおよびMEAの混合物に換え、開始剤とモノマーの仕込み量を、2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル0.69g(1.9mmol)、BA 35.9g(40.2ml)、EA 35.3g(38.2ml)とし、MEA 21.9g(21.6ml)、MMA 80.2g(85.7ml)とした。

【0117】BAの転化率が87%、EAの転化率が86%、MEAの転化率が89%の時点(5時間後)でつぎのモノマー、塩化銅およびトリアミンを逐次添加し、添加直後のサンプルのGPC分析を行ったところ、数平均分子量Mnが58600、分子量分布Mw/Mnが1.11であった。

【0118】BAの転化率が91%、EAの転化率が89%、MEAの転化率が92%、MMAの転化率が43%の時点(0.5時間後)で反応を終了させ、目的のブロック共重合体(M-3)を得た。その他の条件は実施例1と同様にした。

【0119】得られたブロック共重合体のGPC分析を行ったところ、数平均分子量Mnが90,600、分子量分布Mw/Mnが1.23であった。また、NMRによる組成分析を行ったところ、EA/BA/MEA/MMA=25/32/14/29(wt%)であった。ブロック化率は94%であり、ホモPMMAは検出されなかった。

【0120】実施例4(トリメトキシシリル基を有するMMA-(BA/EA/MEA)-MMA型ブロック共重合体の合成)

アクリル系重合体ブロックのモノマーをEA、BAおよびMEAの混合物、メタアクリル系重合体ブロックのモノマーをMMAおよびTsMAの混合物に換え、開始剤とモノマーの仕込み量を、2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル0.69g(1.9mmol)、BA 35.9g(40.2ml)、EA 35.3g(38.2ml)、MEA 21.9g(21.6ml)とし、MMA 76.4g(81.6ml)、TsMA 2.5g(2.4ml)とした。

【0121】BAの転化率が89%、EAの転化率が8

9%、MEAの転化率が90%の時点(5時間後)でつぎのモノマー、塩化銅およびトリアミンを逐次添加し、添加直後のサンプルのGPC分析を行ったところ、数平均分子量Mnが60600、分子量分布Mw/Mnが1.10であった。

【0122】BAの転化率が92%、EAの転化率が91%、MEAの転化率が93%、MMAの転化率が43%、TsMAの転化率が46%の時点(0.5時間後)で反応を終了させ、目的のブロック共重合体(M-4)を得た。その他の条件は実施例2と同様にした。

【0123】得られたブロック共重合体のGPC分析を行ったところ、数平均分子量Mnが98,500、分子量分布Mw/Mnが1.27であった。また、NMRによる組成分析を行ったところ、EA/BA/MEA/MMA/TsMA=23/33/14/30/1(wt%)であった。

【0124】実施例5(エポキシ基を有するMMA-B A-MMA型ブロック共重合体の合成)

アクリル系重合体ブロックのモノマーをBA、メタアクリル系重合体ブロックのモノマーをMMAおよびGMAの混合物に換え、開始剤とモノマーの仕込み量を、2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル0.63g(1.7mmol)、BA 89.4g(100ml)とし、MMA 69.8g(74.6ml)、GMA 5.0g(4.8ml)とした。

【0125】BAの転化率が88%の時点(5時間後)でつぎのモノマー、塩化銅およびトリアミンを逐次添加し、添加直後のサンプルのGPC分析を行ったところ、数平均分子量Mnが55600、分子量分布Mw/Mnが1.13であった。

【0126】BAの転化率が90%、MMAの転化率が37%、GMAの転化率が47%の時点(0.5時間後)で反応を終了させ、目的のブロック共重合体(M-5)を得た。その他の条件は、実施例2と同様にした。

【0127】得られたブロック共重合体のGPC分析を行ったところ、数平均分子量Mnが863,00、分子量分布Mw/Mnが1.43であった。また、NMRによる組成分析を行ったところ、BA/MMA/GMA=72/26/2(wt%)であった。ブロック化率は74%であり、ホモPMMAは検出されなかった。

【0128】実施例6(ステアシル基を有するMMA-(BA/EA/MEA)-MMA型ブロック共重合体の合成)

アクリル系重合体ブロックのモノマーをBA、EAおよびMEAの混合物、メタアクリル系重合体ブロックのモノマーをMMAおよびSMAの混合物に換え、開始剤とモノマーの仕込み量を、2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル0.69g(1.9mmol)、BA 35.9g(40.2ml)、EA 35.3g(38.2ml)、MEA 21.9g(21.6ml)とし、MM

A 68.7 g (73.4 ml)、SMA 13.9 g (16.1 ml)とした。

【0129】BAの転化率が89%、EAの転化率が90%、MEAの転化率が90%の時点(5時間後)でつぎのモノマー、塩化銅およびトリアミンを逐次添加し、添加直後のサンプルのGPC分析を行ったところ、数平均分子量Mnが51100、分子量分布Mw/Mnが1.09であった。

【0130】BAの転化率が91%、EAの転化率が92%、MEAの転化率が92%、MMAの転化率が40%、SMAの転化率が31%の時点(0.5時間後)で反応を終了させ、目的のブロック共重合体(M-6)を得た。その他の条件は、実施例1と同様にした。

【0131】得られたブロック共重合体のGPC分析を行ったところ、数平均分子量Mnが84,000、分子量分布Mw/Mnが1.40であった。またGC法組成分析を行ったところ、BA/EA/MEA/MMA/SMA=26/28/16/25/5 (wt%)であった。ブロック化率は91%であり、SMAを主成分とするポリマーが3%検出された。

【0132】実施例7 (MMA-BA-MMA型ブロック共重合体の合成)
アクリル系重合体ブロックのモノマーをBA、メタアクリル系重合体ブロックのモノマーをMMAに換え、開始剤とモノマーの仕込み量を、2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル0.63 g (1.7 mmol)、BA 89.4 g (100 ml)とし、MMA 76.8 g (82.1 ml)とした。

【0133】BAの転化率が90%の時点(5時間後)でつぎのモノマー、塩化銅およびトリアミンを逐次添加し、添加直後のサンプルのGPC分析を行ったところ、数平均分子量Mnが57500、分子量分布Mw/Mnが1.10であった。

【0134】BAの転化率が93%、MMAの転化率が47%の時点(0.5時間後)で反応を終了させ、目的のブロック共重合体(M-7)を得た。その他の条件は、実施例1と同様にした。

【0135】得られたブロック共重合体のGPC分析を行ったところ、数平均分子量Mnが967,000、分子量分布Mw/Mnが1.39であった。また、NMRによる組成分析を行ったところ、BA/MMA=71/29 (wt%)であった。ブロック化率は77%であり、ホモPMMAは検出されなかった。

【0136】実施例8 (IBMA-EA-IBMA型ブロック共重合体の合成)

アクリル系重合体ブロックのモノマーをEA、メタアクリル系重合体ブロックのモノマーをIBMAに換え、開始剤とモノマーの仕込み量を、2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル0.66 g (1.9 mmol)、EA 92.4 g (100 ml)とし、IBMA 82.0 g

(83.5 ml)とした。

【0137】EAの転化率が90%の時点(5時間後)でつぎのモノマー、塩化銅およびトリアミンを逐次添加し、添加直後のサンプルのGPC分析を行ったところ、数平均分子量Mnが56500、分子量分布Mw/Mnが1.10であった。

【0138】EAの転化率が93%、IBMAの転化率が40%の時点(0.5時間後)で反応を終了させ、目的のブロック共重合体(M-8)を得た。その他の条件は、実施例1と同様にした。

【0139】得られたブロック共重合体のGPC分析を行ったところ、数平均分子量Mnが837,000、分子量分布Mw/Mnが1.34であった。また、NMRによる組成分析を行ったところ、EA/IBMA=72/28 (wt%)であった。ブロック化率は97%であり、ホモのポリIBMAは検出されなかった。

【0140】実施例9 (IBMA-BA-IBMA型ブロック共重合体の合成)

アクリル系重合体ブロックのモノマーをBA、メタアクリル系重合体ブロックのモノマーをIBMAに換え、開始剤とモノマーの仕込み量を、2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル0.63 g (1.7 mmol)、BA 89.4 g (100 ml)とし、IBMA 77.5 g (78.9 ml)とした。

【0141】BAの転化率が94%の時点(5時間後)でつぎのモノマー、塩化銅およびトリアミンを逐次添加し、添加直後のサンプルのGPC分析を行ったところ、数平均分子量Mnが54200、分子量分布Mw/Mnが1.13であった。

【0142】BAの転化率が96%、IBMAの転化率が67%の時点(0.5時間後)で反応を終了させ、目的のブロック共重合体(M-9)を得た。その他の条件は、実施例1と同様にした。

【0143】得られたブロック共重合体のGPC分析を行ったところ、数平均分子量Mnが856,000、分子量分布Mw/Mnが1.23であった。また、NMRによる組成分析を行ったところ、BA/IBMA=63/37 (wt%)であった。ブロック化率は88%であり、ホモのポリIBMAは検出されなかった。

【0144】実施例10 (MMA-2EHA-MMA型ブロック共重合体の合成)

アクリル系重合体ブロックのモノマーを2EHA、メタアクリル系重合体ブロックのモノマーをMMAに換え、開始剤とモノマーの仕込み量を、2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル0.65 g (1.8 mmol)、2EHA 88.6 g (100 ml)とし、MMA 76.3 g (81.5 ml)とした。

【0145】2EHAの転化率が93%の時点(5時間後)でつぎのモノマー、塩化銅およびトリアミンを逐次添加し、添加直後のサンプルのGPC分析を行ったところ

ろ、数平均分子量 M_n が37700、分子量分布 M_w/M_n が1.15であった。

【0146】2EHAの転化率が97%、MMAの転化率が35%の時点(0.5時間後)で反応を終了させ、目的のブロック共重合体(M-10)を得た。その他の条件は、実施例1と同様にした。

【0147】得られたブロック共重合体のGPC分析を行ったところ、数平均分子量 M_n が655,000、分子量分布 M_w/M_n が1.58であった。また、NMRによる組成分析を行ったところ、2EHA/MMA=76/24(wt%)であった。ブロック化率は76%であり、ホモPMMAは検出されなかった。

【0148】実施例11(ジメトキシメチルシリル基を有するMMA-(BA/EA/MEA)-MMA型ブロック共重合体の合成)

アクリル系重合体ブロックのモノマーをEA、BAおよびMEAの混合物、メタアクリル系重合体ブロックのモノマーをMMAおよびDSMAの混合物に換え、開始剤とモノマーの仕込み量を、2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル0.69g(1.9mmol)、BA 35.9g(40.2ml)、EA 35.3g(38.2ml)、MEA 21.9g(21.6ml)とし、MMA 76.4g(81.6ml)、DSMA 2.4g(2.4ml)とした。

【0149】BAの転化率が87%、EAの転化率が86%、MEAの転化率が88%の時点(5時間後)でつぎのモノマー、塩化銅およびトリアミンを逐次添加し、添加直後のサンプルのGPC分析を行ったところ、数平均分子量 M_n が51800、分子量分布 M_w/M_n が1.08であった。

【0150】BAの転化率が91%、EAの転化率が90%、MEAの転化率が92%、MMAの転化率が48%、DSMAの転化率が33%の時点(0.5時間後)で反応を終了させ、目的のブロック共重合体(M-11)を得た。その他の条件は、実施例2と同様にした。

【0151】得られたブロック共重合体のGPC分析を行ったところ、数平均分子量 M_n が105,000、分子量分布 M_w/M_n が1.43であった。

【0152】実施例12(MMA-BA-MMA型ブロック共重合体の合成)

開始剤、モノマー、触媒、溶媒の仕込み量を、2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル1.88g(5.2mmol)、BA 268.2g(300ml)、臭化銅3.75g(26.2mmol)、アセトニトリル60mLとした。

【0153】BAの転化率が93%の時点(5時間後)で、MMA 115.2g(123.1ml)、塩化銅2.59g(26.1mmol)、トリアミン0.55ml(2.6mmol)およびトルエン(モレキュラーシーブスで乾燥後、窒素バブリングしたもの)369.

3mlを加えた。

【0154】添加直後のサンプルのGPC分析を行ったところ、数平均分子量 M_n が57600、分子量分布 M_w/M_n が1.20であった。BAの転化率が97%、MMAの転化率が87%の時点(5時間後)で反応を終了させ、目的のブロック共重合体(M-12)を得た。その他の条件は、実施例1と同様にした。

【0155】得られたブロック共重合体のGPC分析を行ったところ、数平均分子量 M_n が171,000、分子量分布 M_w/M_n が1.42であった。また、NMRによる組成分析を行ったところ、BA/MMA=72/28(wt%)であった。ブロック化率は81%であり、ホモPMMAは検出されなかった。

【0156】比較例1(MMA-BA-MMA型ブロック共重合体の合成)

300mLのセバブルフラスコの重合容器内を窒素置換したのち、臭化銅0.11g(0.77mmol)を量り取り、アセトニトリル(モレキュラーシーブスで乾燥後、窒素バブリングしたもの)35mLを加えた。70℃で5分間加熱撹拌したのち、室温に冷却し、開始剤2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル0.23g(0.64mmol)、BA 44.7g(50.0ml)を加えた。70℃で加熱撹拌し、トリアミン0.08ml(0.4mmol)を加えて重合を開始した。重合開始から一定時間ごとに、重合溶液約0.2mLを抜き取りサンプリングし、サンプリング液のガスクロマトグラム分析によりBAの転化率を求めた。

【0157】BAの転化率が79%の時点(5時間後)で、冷却することにより一旦反応を終了させた。翌日、MMA 30.2g(32.3ml)、臭化銅1.83g(12.8mmol)、トリアミン0.19ml(0.9mmol)、トルエン(モレキュラーシーブスで乾燥後、窒素バブリングしたもの)35.3mlを追加し、昇温させた。

【0158】MMAの転化率が38%、EAの転化率が83%の時点(5時間後)で、トルエン150mlを加え、水浴で反応器を冷却して反応を終了させた。実施例1と同様にして後処理を行い、目的のブロック共重合体(H-1)を得た。

【0159】得られたブロック共重合体のGPC分析を行ったところ、数平均分子量 M_n が132,000、分子量分布 M_w/M_n が1.41であった。また、NMRによる組成分析を行ったところ、BA/MMA=72/28(wt%)であった。ブロック化率は59%であった。

【0160】比較例2(MMA-BA-MMA型ブロック共重合体の合成)

実施例12の場合と同様に、開始剤、モノマー、触媒、溶媒の仕込み量を、2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル1.88g(5.2mmol)、BA 268.2g

(300ml)、臭化銅3.75g(26.2mmol)、アセトニトリル60mLとした。

【0161】BAの転化率が97%の時点(5時間後)で、MMA 115.2g(123.1ml)、塩化銅2.59g(26.1mmol)、トリアミン0.55ml(2.6mmol)、トルエン(モレキュラーシーブスで乾燥後、窒素バブリングしたもの)369.3mlを加えた。添加直後のサンプルのGPC分析を行ったところ、数平均分子量 M_n が59000、分子量分布 M_w/M_n が1.33であった。BAの転化率が98%、MMAの転化率が81%の時点(5時間後)で反応を終了させ、目的のブロック共重合体(H-2)を得た。その他の条件は、実施例12と同様にした。

【0162】得られたブロック共重合体のGPC分析を行ったところ、数平均分子量 M_n が164,000、分子量分布 M_w/M_n が1.60であった。また、NMRによる組成分析を行ったところ、BA/MMA=75/

25(wt%)であった。ブロック化率は69%であり、ホモPMMAは検出されなかった。

【0163】比較例1に見られるように、触媒の種類を変えずに、かつ、逐次添加を行わない場合には、ブロック化率が著しく低下していることが分かる。また、比較例2に見られるように、アクリル系単量体の転化率が95%をこえた時点でメタアクリル系単量体を追加した場合には、ブロック化率が低下していることが分かる。ブロック化率が低いということは、機械物性の低下などをもたらすために好ましくない。

【0164】

【発明の効果】本発明のブロック共重合体の製法は、製造工程の簡便な単量体の逐次添加方式でありながら、ブロック共重合体の構造を高度に制御することができる。

【0165】したがって、本発明のブロック共重合体の製法は、生産性と品質を好ましく両立させることができることから、その工業的価値は非常に大きい。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J026 HA05 HA09 HA11 HA14 HA17
HA20 HA25 HA29 HA38 HB05
HB09 HB11 HB14 HB17 HB20
HB25 HB38 HC11 HC25 HC38
HE01 HE02